Untersuchungen an rasch veränderlichen Spektren

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

Daniel Maeder
aus Basel

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A. G.
1943

Untersuchungen an rasch veränderlichen Spektren

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

Daniel Maeder
aus Basel

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A.G.
1943

Genehmigt von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. E. Miescher und Dr. M. Wehrli.

Basel, den 23. Juni 1943.

Prof. Dr. H. Erlenmeyer
Dekan.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Sonderabdruck aus Helvetica Physica Acta, XVI. Jahrgang, Nr. 6, 1943.

Untersuchungen an rasch veränderlichen Spektren

von **D. Maeder.**

Inhalt: Es wird eine Apparatur zur Aufnahme des zeitlichen Verlaufes der Spektren von Hochspannungs-Gasentladungen beschrieben, die mit Drehspiegel und optisch synchronisiertem Impulsgeber arbeitet. Die mit einer solchen Anordnung erreichbare, gegenüber mechanischen Apparaturen wesentlich erhöhte Zeitauflösung wird allgemein diskutiert; im speziellen vorliegenden Fall ist sie von der Grössenordnung 10^{-5} sec.

Versuche an den Dämpfen von $AlBr_3$ und BCl_3 ergeben unmittelbar nach dem Durchgang einer Entladung intensive Absorption der im UV gelegenen Bandensysteme der Radikale AlBr und BCl, bei einer Lebensdauer der Grössenordnung 1/100 sec. Im Falle des $HgCl_2$ ist keine entsprechende Bandenabsorption nachweisbar. Als Ursache des negativen Ergebnisses wird eine ausgesprochene Kurzlebigkeit der HgCl-Radikale festgestellt. Unter Auswertung des Hg-Partialdruckes und des zeitlichen Verlaufes des Emissionsspektrums wird die Lebensdauer des HgCl zu $\sim 10^{-5}$ sec abgeschätzt. Bei analogen Untersuchungen an Chloriden der Kohlenstoffgruppe gelingt der Nachweis schwacher Absorptionsbanden des SiCl-Moleküls. Da dieses Bandensystem über etwa 10^{-3} sec hin beobachtbar bleibt, kann die geringe Intensität hier nicht die Folge besonders kurzer Lebensdauer sein.

Einleitung.

§ 1. Bei spektroskopischen Untersuchungen beobachtet man gewöhnlich miteinander sehr viele gleichartige Elementarprozesse, die ohne irgendeine zeitliche Kopplung nebeneinander ablaufen. Während aber angeregte Atome und Moleküle normalerweise in Zeiten der Grössenordnung 10^{-8} sec wieder verschwinden, können metastabile Zustände und Zwischenprodukte chemischer Reaktionen Lebensdauern von 10^{-3} sec und mehr erreichen, so dass Schaltvorgänge in elektrischen Entladungen bereits eine merkliche Synchronisierung der Einzelprozesse darstellen. In solchen Fällen führt die Untersuchung des zeitlichen Verlaufes des Gesamtspektrums zu neuen Aussagen über die damit verknüpften Elementarvorgänge. So hat wohl erstmals Dorgelo[8]) metastabile Zustände des Ne und des Hg nach dem Abschalten einer Entladung spektroskopisch nachgewiesen und Lebensdauern der Grössenordnung 10^{-3} sec gemessen. Es folgten zahlreiche Arbeiten über die Vorgänge im angeregten und ionisierten Hg-Dampf, wobei teilweise das Liniennachleuchten[18]) und die Absorption langwelliger Strahlung[14]), teilweise auch rein elektrische Nachstrommessungen[6])[30])[35]) Aussagen über Diffu-

sions- und Rekombinations-Koeffizienten und über metastabile Zustände lieferten. Auch am Cs und A wurden auf Grund des Nachleuchtens Rekombinations-Koeffizienten bestimmt[25])[30]). Beim Nachweis kurzlebiger 2-atomiger Radikale durch ihre Absorptionsspektren gelang es Miescher[28]), einen im Emissionsspektrum vermissten Übergang des Radikals AlJ zu finden und bei allen Al-Monohalogeniden, sowie bei BBr die Zuordnung von sonst nur in Emission beobachteten Bandensystemen zum Grundzustand zu bestätigen. Oldenberg[32]) und Frost und Oldenberg[13]) erhielten mit der gleichen Methode für die freie Hydroxylgruppe in H_2O-Dampf extrem lange ($> 0{,}1$ sec), in H_2O_2-Dampf jedoch normale Lebensdauer, woraus sie Schlüsse über die mit der OH-Gruppe möglichen Reaktionen zogen. Im Falle des SH-Radikals entdeckten Lewis und White[26]) ein neues Banden-Spektrum in Absorption. Weitere Untersuchungen[9])[45]) befassten sich mit der zeitlichen Veränderung bekannter Absorptionsspektren bei kurzdauernder elektrischer Anregung höherer Schwingungs- und Rotationsniveaus, wobei die zum Austausch gegen Translationsenergie benötigten Zeiten gemessen wurden.

Der starke Einfluss der Entladungsbedingungen bei derartigen Versuchen hat zur Folge, dass bei Absorptionsmessungen an besonders schwach absorbierenden oder extrem kurzlebigen Molekülen ausser Druck und Spannung im Entladungsrohr auch die Dauer der Impulse systematisch variiert und die Zeitauflösung wesentlich gesteigert werden müssen. Solche Versuche bilden nun das Ziel der vorliegenden Arbeit*).

Apparatur.

§ 2. *Grundsätzliches über die Dauer der Abschaltung.* Die meisten der in § 1 zitierten Arbeiten über die nach Unterbrechung einer Gasentladung sich abspielenden Vorgänge benützten mechanische Unterbrecher mit Abschaltdauern von 10^{-3} bis 10^{-4} sec. Um die mit einem mechanischen Schalter erreichbare kürzeste Abschaltdauer einer Gleichstrom-Gasentladung abzuschätzen, betrachten wir den Schaltweg d, nach dessen Durchlaufen die Entladung gelöscht ist. U_0 sei die totale Gleichspannung, U_L die Löschspannung des Entladungsrohres, und v die Lineargeschwindigkeit zwischen den Schaltkontakten. Bei funkenlosem Schalten (Näheres bei [19])) muss die Parallelkapazität C so gross dimensioniert sein, dass ihre Auf-

*) s. a. die vorläufige Mitteilung D. Maeder und E. Miescher, Helv. Phys. Acta **15**, 511 (1942).

ladegeschwindigkeit $\frac{dU}{dt} = \frac{I}{C}$ (I = Strom durch das Entladungsrohr) anfänglich $< v \cdot 69$ kV/cm, später schliesslich $< v \cdot 30$ kV/cm wird[20]). Die Gasentladung erlischt, sobald

$$\int_0^\tau \frac{I}{C}\, dt \geqslant U_0 - U_L$$

wird; für das Integral kann man schreiben $\tau \cdot \bar{I} / C$, wobei der mittlere Strom $\bar{I}$ wegen des charakteristischen Verlaufes der UI-Kennlinien von Glimmentladungen $\ll \frac{1}{2} I_{(t=0)}$ ist, so dass also gelten muss

$$U_0 - U_L \ll \tfrac{\tau}{2} I_{(t=0)} \cdot \frac{1}{C} < \tfrac{\tau}{2} v \cdot 69\,\text{kV/cm}\,.$$

Man erhält als Mindestschaltweg

$$d = \tau \cdot v \gg \frac{U_0 - U_L}{35\ \text{kV/cm}}\,.$$

Lässt man hingegen die Bildung des Abreissbogens zu, so wird d bedeutend grösser. In jedem Falle hätten sich bei unseren Hochspannungsversuchen Schaltwege von mehreren cm Länge ergeben, was also eine Lineargeschwindigkeit von mehreren 10^5 cm/sec erfordern würde, um $\tau = 10^{-5}$ sec zu erhalten. Für Niederspannung (Hg-Bogen mit Glühkathode) hat Hayner[18]) mit einem besonders sorgfältig konstruierten mechanischen Schalter derart kurze Abschaltzeiten tatsächlich erreicht.

Bei Hochspannungsversuchen haben Oldenberg[32]), Miescher[28]), bzw. Gruebling[14]) u. a. die Abschaltung direkt hochspannungsseitig durch rotierende Schaltsegmente (in den Nulldurchgängen eines primär an technischem Wechselstrom betriebenen Transformators), bzw. durch rotierende Funkenstrecken (teilweise Entladung eines Hochspannungskondensators) vorgenommen. Frost und Oldenberg[13]) verlegten die Abschaltung in die Primärseite des Hochspannungstransformators mittels eines Thyratrons, dessen Gitterkreis seinerseits mechanisch gesteuert wurde; ebenso Dwyer[9]). Allen diesen Schaltmethoden ist gemeinsam

1. dass sich während der Brenndauer kein stationärer Zustand ausbilden kann, und
2. die Abhängigkeit der Abschaltdauer von der Brenndauer.

Für die Erreichung kürzester Zeiten bei wohldefinierten Betriebsverhältnissen kam also keine dieser Varianten in Frage.

Ideal wäre ein zeitlich rechteckiger Verlauf der Spannung am Entladungsrohr, wie er von Lewis und White[26])[45]) durch mecha-

nische Tastung eines starken Röhrensenders bei schwacher Zeitauflösung ($\sim 10^{-3}$ sec) erhalten wurde. Da die zur Sperrung bzw. Auslösung des Senders benötigten Spannungen immerhin noch von der Grössenordnung 1000 V sind, muss zur Erzielung kürzester Schaltzeiten die mechanische Steuerung doch durch ein elektrisches Tastgerät (im folgenden stets als Impulsgeber bezeichnet) ersetzt werden, das möglichst starr mit der optischen Einrichtung zu synchronisieren ist. Mit einer rein elektrischen Anordnung erzielte Coulliette[6]) durch starke Verzerrung einer Sinusschwingung rechteckige Impulse von der hier geforderten zeitlichen Definiertheit, wobei die Leistung allerdings weniger als 100 Watt betrug. Auch mit Kippschaltungen lassen sich nahezu rechteckige Impulse erzeugen[1])[36]).

Da aus optischen Gründen (s. § 3) statt der rotierenden Blende ein Polygonspiegel verwendet wurde, erschien es zweckmässig, im Interesse einer genauen Synchronisierung jede mechanische Steuerung des Impulsgebers zu vermeiden. Durch intermittierende Belichtung einer Photozelle über den gleichen Teil des Polygonspiegels, der sich jeweils auch im Hauptstrahlengang befindet, entsteht bereits in der Photozelle ein Stromverlauf von hinreichend rechteckiger Form. Die so erhältlichen Impulse erfolgen zwangsläufig synchron mit der Drehung des Polygonspiegels, wobei sich Abweichungen vom regulären Polygon herausheben. Die Aufgabe des Impulsgebers besteht dann in der formgetreuen Verstärkung der Photoströme auf mehrere 100 Watt Leistung (s. § 4).

§ 3. *Optischer Teil.* Statt der üblichen rotierenden Schlitzblende vor dem Spektrographenspalt wurde in der vorliegenden Arbeit eine Anordnung verwendet, welche mit einer einzigen Aufnahme gleich den ganzen zeitlichen Verlauf des Spektrums liefert. Das zu diesem Zweck von Hayner[18]) angegebene Verfahren (die bewegte Blende ersetzt den Spektrographenspalt) hat den Nachteil, dass in jedem Augenblick nur ein ganz kleiner, der kleinsten noch aufgelösten Zeit proportionaler Anteil des zur Verfügung stehenden Lichtbündels ausgenützt wird. Die deswegen erforderlichen langen Betriebsdauern (mehrere h) erschienen in unserem Falle als untragbar.

Demgegenüber lässt sich durch Abbildung der Lichtquelle über einen Drehspiegel auf den Spektrographenspalt praktisch der volle Lichtstrom auf eine kleine Umgebung des Spektrographenspaltes konzentrieren. Das von der Wasserstofflampe L (Fig. 1) ausgehende Licht durchsetzt zunächst das Absorptionsgefäss A und einen Zwischenspalt S_1. Die Quarzoptik Q_1, Q_2 bildet den Leuchtfleck von L

möglichst scharf auf S_1 ab, S_1 seinerseits wird durch den Hohlspiegel Sp und den Drehspiegel D scharf auf den — zu S_1 gekreuzten — Spektrographenspalt S_2 abgebildet. Falls das von L ausgehende Strahlenbündel nur durch S_1 merklich beschnitten wird, so ist bei voller Ausleuchtung des Drehspiegels die Ausdehnung der beleuchteten Stelle in Längsrichtung von S_2 durch den Helmholtz'schen Satz festgelegt zu

$$\delta_2 = \frac{\delta_0 \alpha_0}{f_1} \cdot \frac{a}{d}, \tag{1}$$

wobei:

δ_0 = Durchmesser des Leuchtflecks von L.
α_0 = nutzbarer Öffnungswinkel des von L ausgehenden Bündels.
f_1 = Abblendungsfaktor an S_1 (praktisch $\sim 3:1$).
a = Abstand von D bis S_2.
d = Durchmesser der einzelnen Spiegelflächen von D.

Dreht sich D mit der Winkelgeschwindigkeit ω, so bewegt sich die beleuchtete Stelle mit der Lineargeschwindigkeit $2\,a\,\omega$ dem Spektrographenspalt entlang, und die kleinste eben noch unterscheidbare Zeit wird

$$\tau = \frac{\delta_2}{2\,\omega \cdot a}, \text{ nach (1) also } = \frac{\delta_0 \alpha_0}{f_1} \cdot \frac{1}{2\,\omega\,d}. \tag{2}$$

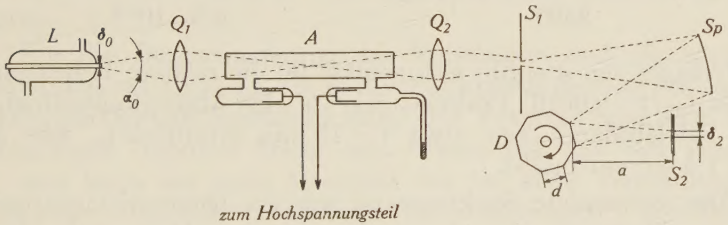

Fig. 1.
Optische Anordnung.

Da τ zugleich die Belichtungsdauer jeder Stelle von S_2 bei einem einzelnen Spiegeldurchgang darstellt, so wird die effektive Belichtungsdauer bei periodischer Wiederholung des Vorganges

$$t_{\text{eff}} = \tau \frac{\omega Z}{2\pi} t = \frac{\delta_0 \alpha_0}{f_1} \cdot \frac{Z}{4\pi d} \cdot t \tag{3}$$

wenn t die totale Betriebsdauer, Z die Polygonzahl bedeutet. Für eine vorgegebene optische Anordnung L, Q_1, A, Q_2, S_1, d. h. bei

festem Wert von $(\delta_0 \alpha_0 / f)$, ergeben sich aus (2) und (3) also die folgenden Anforderungen an den Drehspiegel:

a) *Hohes Zeitauflösungsvermögen* erfordert eine grosse Drehgeschwindigkeit eines voll ausgeleuchteten, möglichst *grossen* Drehspiegels; Z spielt keine Rolle.

b) *Hohe relative Belichtungszeit* t_{eff}/t und damit kurze totale Betriebsdauer erhält man mit einem Polygonspiegel mit möglichst *vielen kleinen* Einzelspiegeln; ω spielt keine Rolle.

Bei der praktischen Ausführung des Drehspiegels wurde $Z = 8$ gewählt und bezüglich der Grösse der einzelnen Spiegelflächen mit $d = 2$ cm ein Kompromiss zwischen den beiden Forderungen a) und b) geschlossen. Als spiegelnde Flächen dienten 2 mm starke, aluminisierte Glasplättchen. Der Stahlkörper des Polygonspiegels wurde starr mit der Achse eines kleinen Synchronmotors verbunden und erhielt noch zwei zusätzliche Kugellager, um mechanische Erschütterungen zu vermeiden. Drehstrom wählbarer Frequenz stand zur Verfügung und erlaubte eine stetige Variation der Drehspiegel-Tourenzahl von etwa 40 bis 2500 Umdr./min.

Durch das verwendete optische System $L \ldots S_1$ war praktisch $\delta_0 \alpha_0 \sim 0{,}015$ cm festgelegt. Mit $f_1 = 3 : 1$ errechnet man aus (2) die folgenden Werte für die kürzeste auflösbare Zeit:

$n =$		τ
40	Umdr./min	$\sim 30 \cdot 10^{-5}$ sec
2500		$0{,}5 \cdot 10^{-5}$

Unabhängig von n ergibt sich gemäss (3) die relative Belichtungszeit zu $t_{\text{eff}}/t = 0{,}0016$. Praktisch war für eine Absorptionsaufnahme eine Betriebsdauer von etwa $t = 15$ min erforderlich, was also $t_{\text{eff}} = 1{,}5$ sec entspricht.

Der verwendete Spektrograph war ein Quarzprismenapparat mittlerer Dispersion. Durch genügend grossen Abstand des Drehspiegels vom Spektrographenspalt ($a = 34$ cm) liess sich erreichen, dass das von D herkommende Lichtbündel während der ganzen Verschiebung längs S_2 zum grösseren Teil innerhalb der Spektrographenöffnung (ca. 1 : 11) blieb; infolgedessen war der Helligkeitsabfall gegen die Enden von S_2 hin unbedeutend.

Als Absorptionsgefässe dienten Rohre aus Quarzglas von 50 bzw. 60 cm Länge und 2 cm Durchmesser. Die Elektroden aus Reinnickel befanden sich in seitlichen Ansätzen, die je 5 cm von den Rohrenden entfernt waren. Die Stromzuführung erfolgte über Wolfram-Pyrex-Einschmelzungen mit Übergangsstücken auf Quarz, weitere Ansätze aus Pyrex enthielten den Substanzvorrat.

Die Steuerung der Entladungen im Absorptionsrohr erfolgt durch eine Photozelle, die von einer niedervoltigen 50-Watt-Lampe über den Drehspiegel intermittierend belichtet wird (vgl. § 2). Gemäss Gleichung (2) muss für den Hilfsstrahlengang

$$\frac{\delta' \alpha'}{f'} = \frac{\delta_0 \alpha_0}{f_1}$$

gemacht werden, damit die kleinsten auflösbaren Zeiten im Haupt- und im Hilfsstrahlengang übereinstimmen. Dies erforderte die Einführung eines Zwischenspaltes ($f' \sim 5$), der dann über den Drehspiegel auf eine rechteckige Blende unmittelbar vor der Photozelle abgebildet wurde. Lampe, Zwischenspalt und Linsen bildeten eine konstruktive Einheit, so dass durch deren Verstellung eine bequeme Einstellmöglichkeit der Phasenlage während des Betriebes gegeben war.

§ 4. *Impulsgeber.* Eine Pressler-Tonfilmzelle ergab an einem Arbeitswiderstand von 50 kΩ praktisch rechteckige Spannungsstösse von der Grössenordnung 0,1 V. Die leistungsmässig rund 10^9-fache Verstärkung dieser Impulse auf 3 kV (bei etwa 150 mA maximaler Stromentnahme) war unter möglichster Beschränkung auf schon vorhandenes Material durchzuführen; insbesondere standen für die Stufen höherer Leistung nur ältere Trioden zur Verfügung.

Für die Dimensionierung des Verstärkers sind die höchsten Frequenzen massgebend, die in der Fourier-Zerlegung der zu verstärkenden Signale enthalten sind. Das Fourier-Spektrum eines rechteckigen Impulses bricht nun bekanntlich nur sehr langsam ab; man kann das nach Massgabe des bei allen Verstärkerarten ähnlichen, resonanzkurvenartigen Frequenzganges[38]) modifizierte Frequenzgemisch zwar sofort angeben, das Wiederzusammensetzen zu einer geschlossenen Darstellung des verzerrten Impulses ist aber ziemlich umständlich. Schlesinger[41]) diskutiert nach dieser Methode die Verschleifung des Heaviside'schen Einheitsstosses durch den mehrstufigen Widerstandsverstärker; er gibt eine recht komplizierte allgemeine Formel für den verzerrten Stoss an, die jedoch für höhere Stufenzahlen nicht direkt auswertbar ist. Im folgenden soll das Verhalten einer Verstärkerkette gegenüber plötzlichen Schaltvorgängen auf direktestem Wege hergeleitet werden.

Die Kopplungskapazitäten dürfen für den Schaltvorgang als Kurzschlüsse angesehen werden, welche Annahme auch in der oben zitierten Arbeit[41]) gemacht ist (in der dortigen Bezeichnungsweise

durch die Bedingung $\tau_C \gg \tau_L$); ebenso vernachlässigen wir zunächst auch die Rückwirkungen über die Gitter-Anodenkapazitäten.

Das Ersatzschema der so vereinfachten Verstärkerkette zeigt Fig. 2; sind alle Stufen gleich dimensioniert, so bedeutet

$$R_p = \left(\frac{1}{R_i} + \frac{1}{R_a} + \frac{1}{R_g} + \frac{1}{R_{gi}}\right)^{-1} \tag{4}$$

den Kombinationswiderstand aller zum Ausgang einer Röhre parallel liegenden Widerstände,

$$C_p = C_{ak} + C_s + C_{gk} + 2\,C_{ga} \tag{5}$$

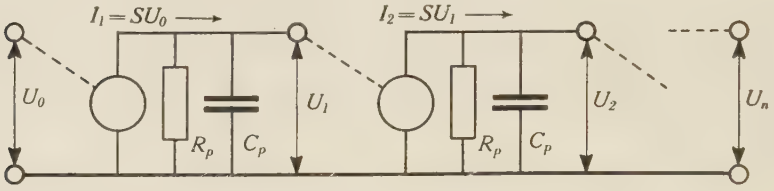

Fig. 2.
Ersatzschema der Verstärkerkette für rasche Vorgänge.

die Gesamtkapazität aller dazu parallel liegenden Kapazitäten; bezüglich der einzelnen Indizes sei auf die einschlägige Literatur verwiesen (vgl. z. B. die oben zitierte Monographie von Rothe-Kleen[38])). Der Term $2\,C_{ga}$ bedeutet lediglich, dass sowohl die Gitteranodenkapazität der betreffenden Röhre selbst, als auch diejenige der nachfolgenden Stufe als schädliche Kapazitäten einzurechnen sind; mit der Anodenrückwirkung hat dies noch nichts zu tun. Die n-te Röhre ist in unserem Schema durch eine Stromquelle von der Ergiebigkeit

$$J_n = SU_{n-1} \tag{6}$$

(S = Kurzschlussteilheit)

ersetzt. Dieser Strom verteilt sich auf R_p und C_p gemäss

$$J_n = \frac{U_n}{R_p} + C_p \frac{dU_n}{dt}$$

(U_n = Spannung über $[R_p \parallel C_p]$ der n-ten Röhre)

Gleichsetzen mit (6) ergibt das System von Differentialgleichungen

$$\frac{dU_n}{dt} = \frac{S}{C_p} U_{n-1} - \frac{U_n}{R_p C_p} \tag{7}$$

($n = 1, 2, 3 \ldots$)

$U_0 = U_0(t)$ dem Gitter der ersten Röhre aufgeprägte Spannung.

Verlangt man, dass zur Zeit $t = 0$ alle $U_n = 0$ sind, so lautet das vollständige Lösungssystem:

$$U_n(t) = \frac{S}{C_p} \int_0^t U_{n-1}(x)\, e^{-\left(\frac{t-x}{R_p C_p}\right)}\, dx \qquad (8)$$

$$(n = 1, 2, 3, \ldots)$$

Für den speziellen Fall des HEAVISIDE'schen Einheitsstosses

$$U_0 = 0 \text{ für } t < 0, \qquad U_0 = 1 \text{ für } t > 0 \qquad (9)$$

ergibt sich aus (8)

$$\frac{U_n}{(SR_p)^n} = h_n\left(\frac{t}{\tau_1}\right)$$

$$= 1 - e^{-\frac{t}{\tau_1}}\left[1 + \frac{t}{\tau_1} + \frac{1}{2!}\left(\frac{t}{\tau_1}\right)^2 + \cdots + \frac{1}{(n-1)!}\left(\frac{t}{\tau_1}\right)^{n-1}\right] \qquad (10)$$

wobei $\tau_1 = R_p C_p$ = Zeitkonstante der einzelnen Verstärkerstufe.

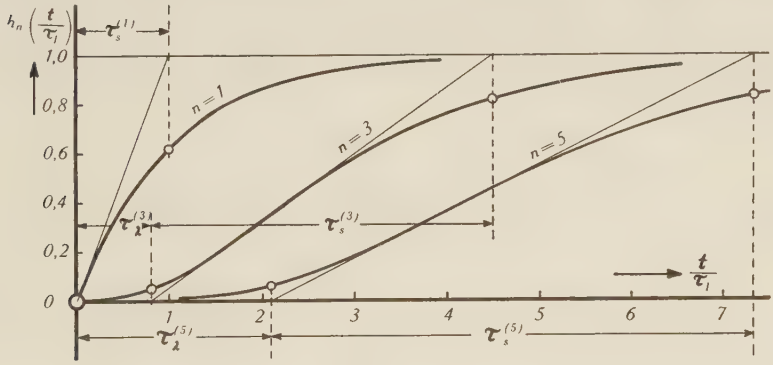

Fig. 3.
Verschleifung des Einheitsstosses beim Durchgang durch 1, 3 und 5 Verstärkerstufen.

Die mittels (10) eingeführte Funktion $h_n(t/\tau_1)$ steigt für $n > 1$ zunächst nur langsam an; ihre grösste Steigung erreicht sie zur Zeit

$$t_w = (n-1) \cdot \tau_1 = (n-1) R_p C_p, \qquad (11)$$

weshalb man $n \cdot \tau_1$ als „Zeitkonstante" des n-stufigen Verstärkers bezeichnen könnte. Hier interessiert aber vor allem die Schaltzeit $\tau_s^{(n)}$, welche wir als das zwischen den Schnittpunkten der Wendetangente mit $h_n = 0$ und mit $h_n = 1$ liegende Intervall definieren wollen:

$$\tau_s^{(n)} = \frac{\tau_1}{h_n'(n-1)} = \tau_1 (n-1)! \left(\frac{e}{n-1}\right)^{n-1}. \qquad (12)$$

Dieser Ausdruck wird für $n = 1$ identisch mit τ_1 und nimmt mit wachsendem n zunächst annähernd proportional n zu; es ist stets

$$\tau_s^{(n)} < (n+1) \cdot \tau_1 \tag{13}$$

(für grosse n folgt dies unmittelbar aus der STIRLING'schen Formel). Das Intervall von 0 bis zum Beginn eines merklichen Anstieges nennt SCHLESINGER die Latenzzeit τ_λ, wobei die genaue Definition noch offen gelassen ist. Auf Grund der obigen Definition von $\tau_s^{(n)}$ wäre hier sinngemäss

$$\tau_\lambda^{(n)} = (n-1) \cdot \tau_1 - \tau_s^{(n)} h_n(n-1)$$

zu setzen. Die Zeiten $\tau_s^{(n)}$ und $\tau_\lambda^{(n)}$ sind in der graphischen Darstellung des Verlaufes von $h_{1,3,5}(t/\tau_1)$ eingezeichnet (Fig. 3).

Für die Vorverstärkung bis zu einer Amplitude von etwa 100 V standen Pentoden zur Verfügung, so dass die Gitter-Anodenkapazität keine Rolle spielte und C_p zu etwa 30 pF angenommen werden konnte. Mit $R_p \sim 30\,k\Omega$ liess sich die erforderliche mehr als 10^3-fache Spannungsverstärkung in 2 Stufen erzielen, wobei die totale Schaltzeit gemäss (12)

$$\tau_s^{(\text{Vorverst.})} = 30\,k\Omega \cdot 30\,pF \cdot 2{,}718 \sim 2{,}5\ \mu\text{sec}$$

betrug. Im Prinzipschema des gesamten Impulsgebers und anschliessenden Hochspannungsteils (Fig. 4) sind diese beiden Stufen als „Aperiodischer Vorverstärker" bezeichnet. Bei den für die weitere Verstärkung zu verwendenden Trioden betrug die Gitter-Anodenkapazität $C_{ga} \sim 10\,pF$, so dass die kapazitive Anodenrückwirkung nicht mehr zu vernachlässigen ist. Diese wirkt für stationäre Wechselspannungen bekanntlich so, als ob der Leitwert der Parallelschaltung von R_p, C_p annähernd um den mit der komplexen Spannungsverstärkung $\mathfrak{v}$ der nachfolgenden Röhre multiplizierten Leitwert von C_{ga} vergrössert wäre[39]). Die mit (5) eingeführte schädliche Kapazität C_p ist demnach durch

$$C_p' = C_p + C_{ga} Re(\mathfrak{v}) \tag{5a}$$

zu ersetzen*). Für die Umgebung der oberen Grenzfrequenz (wo bekanntlich $Re(\mathfrak{v}) \sim \frac{1}{2} |\mathfrak{v}_{\max}| \sim \frac{1}{2} S R_p$) wird im praktisch vorliegenden Fall annähernd

$$C_p' \sim (45 + 5\,R_{p\,[k\Omega]})\,pF, \qquad \text{da } S \sim 1\,k\Omega^{-1}.$$

*) Der Imaginärteil von $\mathfrak{v}$ verursacht eine Verkleinerung des Wirkwiderstandes R_p, die wir hier aber ausser acht lassen.

Die noch benötigte etwa 30-fache Spannungsverstärkung liesse sich in 2 Stufen erreichen, wobei die $R_p \sim 6\,k\Omega$ gemacht werden müssten und sich eine Schaltzeit

$$\tau_s^{(2)} = 6\,k\Omega \cdot 75\,pF \cdot 2{,}718 \sim 1\,\mu\text{sec}$$

für die beiden Triodenstufen insgesamt ergäbe. Für die Endstufe — eine MT 4*) — ist nun aber die Begrenzung des Spitzenstromes und der mittleren Anodenverlustleistung ausschlaggebend. Der verfügbare Sättigungsstrom würde erst für $R_p \geqslant 15\,k\Omega$ die geforderte Spannungsamplitude von 3 kV (bei 150 mA Stromentnahme) erzeugen; die Schaltzeit bliebe auch dann noch genügend klein. Die im Ruhezustand — wegen der Kürze der Impulse also fast dauernd — in der Röhre vernichtete Verlustleistung wäre aber mit 170 W untragbar hoch, weil die Anodenspannung nicht unter den durch die Grenzkennlinie gegebenen Wert von etwa 500 V sinkt. Eine Phasenumkehr durch Verlegung des Arbeitswiderstandes in die Kathodenzuleitung würde das Leistungsproblem bloss auf die Vorröhre abwälzen, falls man nicht sämtliche vorangehenden Stufen aus einer separaten, als Ganzes mitschwingenden Anodenspannungsquelle betreibt. Die damit verbundenen Schwierigkeiten wurden durch das aus der Fernsehtechnik bekannte Trägerfrequenzverfahren[42]) vermieden.

Der Trägerfrequenzverstärker bietet für die Verstärkung kurzdauernder Impulse folgende Vorteile:

1. Sämtliche Stufen können als *B*- oder *C-Verstärker* mit höchstem Wirkungsgrad betrieben werden.
2. Die Möglichkeit der *Spannungstransformation* erlaubt eine räumliche Trennung der verschiedenen Stufen mittels niederohmiger Übertragungsleitungen ohne zusätzliche Vergrösserung der Schaltzeiten.

Ferner war bei den vorhandenen Röhren eine Anpassung des (kleinen) Eingangswiderstandes der Endstufe an den Ausgangswiderstand der vorangehenden Röhre notwendig, was ebenfalls nur bei Trägerfrequenzverstärkung dank 2. möglich war. Wegen der Notwendigkeit, beide Seitenbänder zu verstärken, verdoppelt sich allerdings bei gleicher Verstärkung die Schaltdauer (vgl. [38]) und [41])).

Im Prinzipschema Fig. 4 ist der Triodenteil mit „Leistungsverstärker" bezeichnet. Die Einführung des Trägers von der Frequenz $10^7\,\text{sec}^{-1}$ erfolgte in einer besonderen Modulatorstufe, welche

*) Für die freundliche Schenkung sei Herrn Anselmi von der „Radio-Suisse" der beste Dank ausgesprochen.

die gesamte Schaltzeit um etwa 1 μsec erhöhte (Pentode vom Typ 6L6). Die Endstufe arbeitete als Demodulator auf einen Kathodenwiderstand von etwa 30 kΩ; die Erdkapazitäten des Heiztransformators, des Gitterkreises und des über eine Kurzwellendrossel angeschlossenen Hochspannungsteiles genügten zum Aussieben des Trägers, bewirkten aber eine weitere Zunahme der Schaltzeit um etwa 5 μsec, so dass die Summe der einzelnen Schaltzeiten sich errechnet zu $\sim 10^{-5}$ sec. Diese Summe kann gemäss (12) und (13) nicht wesentlich von der wirklichen Schaltzeit des gesamten Impulsgebers verschieden sein. Oszillographisch wurden Schaltzeiten der Grösse

$$\tau_s \sim 2 \cdot 10^{-5} \text{ sec}$$

gemessen, die nach den vorstehenden Betrachtungen also je etwa zur Hälfte dem optischen und dem elektrischen Teil zuzuschreiben sind.

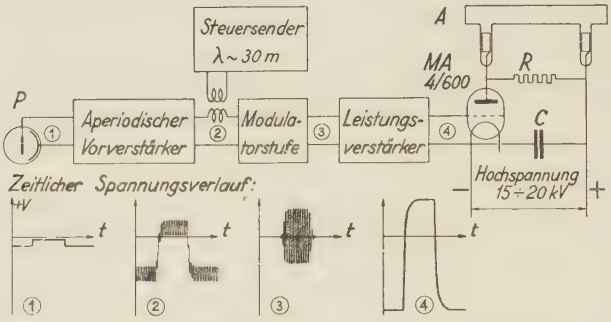

Fig. 4.
Prinzipschema des elektrischen Teils und zeitlicher Spannungsverlauf an verschiedenen Punkten.

§ 5. *Hochspannungsteil.* Die vom Impulsgeber gelieferten Spannungsstösse gehen an das Gitter einer Triode hoher Leistung, in deren Anodenleitung die Entladungsstrecke des Absorptionsrohres eingeschaltet ist (Fig. 4). Die Anodenspannung wird einem Gleichrichter entnommen, der aus einem 10 kV-Transformator mit primärseitigem Schutz- und Regulierwiderstand, einer Röntgen-Ventilröhre von maximal 300 mA Sättigungsstrom und einer Speicherkapazität von 1,2 μF mit auf 15 kV eingestellter Sicherheitsfunkenstrecke besteht. Im Betriebe bleibt die Hochleistungstriode — eine Philips MA 4/600*) — fast dauernd gesperrt, wozu nach den stati-

*) Der Verfasser ist der Philips-Vertretung in Zürich für die langfristige leihweise Überlassung dieser Hochleistungsröhre zu grossem Dank verpflichtet.

schen Charakteristiken bei der höchsten verfügbaren Anodenspannung etwa — 1000 V am Gitter genügen würden (extrapoliert). Die vom Impulsgeber gelieferte negative Ruhespannung ist zur Sicherheit dreimal so hoch gewählt.

Der zur Entladungsstrecke parallelgeschaltete Widerstand R von einigen Megohm bewirkte, dass im stromlosen Zustand praktisch die volle Anodenspannung über der MA 4/600 lag. Durch die kurzdauernden positiven Impulse wurde die MA 4/600 bis zu ihrem Sättigungsstrom von maximal 1,5 Amp (bei 250 W Heizleistung) ausgesteuert. Dieser Strom lud die Schalt- und Elektrodenkapazitäten auf, derart, dass die gesamte Anodenspannung sich auf die Entladungsstrecke verlagerte. Nachdem diese gezündet hatte, stellte sich innerhalb 10^{-4} . . . 10^{-3} sec eine stationäre Spannungsverteilung ein, wobei an der MA 4/600 die Differenz zwischen voller Gleichrichterspannung und Brennspannung der Gasentladung lag. Da diese Differenz selber von der Grössenordnung der Brennspannung war, wurde in der Röhre während der Dauer einer Entladung eine Leistung von 5 bis maximal etwa 10 kW, im Absorptionsgefäss entsprechend eine solche von maximal 10 kW bis 5 kW umgesetzt. Beide Leistungen wurden bei fast gleichbleibenden Spannungen auf das erwünschte Mass eingestellt durch Variieren des der MA 4/600 zugeführten Heizstromes. Die Überlastung der Röhre bis zum 15-fachen der von der Herstellerfirma angegebenen zulässigen Anodenverlustleistung wirkte sich dank der kurzen Dauer des einzelnen Impulses in keiner Weise nachteilig aus. Der während eines Stosses fliessende Momentanstrom liess sich angenähert aus dem mittleren, dem Hochspannungsgleichrichter entnommenen Strom und der relativen Impulsdauer berechnen. Je nach den Betriebsverhältnissen ergaben sich Werte von 0,5 . . . 1,2 Amp. Die Speicherkapazität im Gleichrichter war mit 1,2 μF so gross dimensioniert, dass die Spannung zwischen zwei Aufladeperioden um höchstens 500 V schwankte.

Während der Aufnahmen wurde die Impulsform mit dem Oszillographen in der Gitterzuleitung der MA 4/600 überwacht. Bei Sättigungsdrucken oberhalb etwa 5 mm Hg zündete die Entladungsstrecke nicht mehr einwandfrei. Eine Erhöhung der Hochspannung auf 19 kV wurde gelegentlich versucht, brachte aber erhebliche Isolationsschwierigkeiten mit sich, indem besonders bei starker Heizung des Absorptionsrohres häufig Durchschläge zum Ofen stattfanden. Ein zuverlässiger Betrieb der Entladung bei merklich höheren Drucken gelang jedoch, wenn die Gleichspannungsanregung durch Hochfrequenz ersetzt wurde. Die MA 4/600 arbeitete dann als selbsterregter, im Gitter getasteter Sender (Fig. 5),

so dass sich eine Änderung des Impulsgebers erübrigte. Die Frequenz war, unabhängig von der Trägerfrequenz des Impulsgebers, im wesentlichen durch die Grösse der Kupferrohrspule L (3 μHy) und durch die Einstellung des Drehkondensators C (Plattenabstand 1,5 cm, Kapazität maximal etwa 70 pF) festgelegt. Dank der Unabhängigkeit von der im Impulsgeber verwendeten Wellenlänge konnte die Ankopplung des Absorptionsrohres ohne Rücksicht auf die Abstimmung vorgenommen, bzw. variiert werden. Die grösste

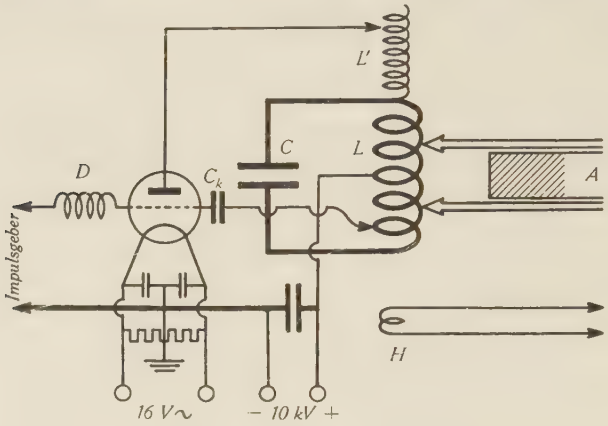

Fig. 5.

Schaltung bei Hochfrequenz-Anregung.

A = Absorptionsrohr, L = Schwingkreisspule, L' = Verlängerungsspule, H = Hilfsspule zum Anschluss des Oszillographen, C = Schwingkreiskapazität, C_k = Rückkopplungskapazität, D = Kurzwellendrossel.

Helligkeit der Gasentladung ergab sich bei Anregung über zwei lange streifenförmige Aussenelektroden, die mittels mehrerer längs des Absorptionsrohres verteilter Glasbügel federnd befestigt, und durch eine kurze, unabgestimmte zweidrähtige Leitung galvanisch mit variabeln Spulenabgriffen an den Anodenschwingkreis angekoppelt wurden. Zwecks Vermeidung von Durchschlägen im Schwingkreiskondensator musste die Kopplung jeweils so gross gewählt werden, dass der dieser Belastung äquivalente Schwingkreis-Parallelwiderstand höchstens noch etwa 2000 Ω betrug (der Vergleich mit dem Schwingwiderstand $Z = \sqrt{\frac{L}{C}} \sim 200\ \Omega$ liefert dann für das Dämpfungsdekrement Werte von $\vartheta \geqslant 0{,}3$). Da die Sättigung der MA 4/600 den Spitzenstrom begrenzte, musste die Röhre zur Ausnützung der hohen zur Verfügung stehenden Anodenspannung mit Überanpassung betrieben werden[40]), wozu die mit L eng gekoppelte Verlängerungsspule L' diente.

Anfänglich bereitete das rasche Abschalten erhebliche Schwierigkeiten, einerseits weil die zum Abstoppen eines Senders benötigte Sperrspannung von vorneherein stets grösser als die statische ist, anderseits, weil im Augenblick des Löschens praktisch die ganze Belastung des Schwingkreises wegfällt. Der Rückkopplungsfaktor wurde daher durch geeignete Wahl des zu C_k führenden Spulenabgriffes möglichst klein gemacht und während des Betriebes durch Variieren der ziemlich kritischen Kopplungskapazität C_k auf ein Optimum eingestellt, bei dem zwar die Helligkeit der Entladung diejenige bei Gleichstrombetrieb nicht erreichte, dafür aber Fehl- oder Rückzündungen sehr selten vorkamen.

Die Wasserstofflampe wurde an einer 6 kV-Gleichstrommaschine über einen grossen Widerstand mit etwa 0,5 A Dauerstrom betrieben.

Untersuchungsmethodik.

§ 6. Das Absorptionsrohr wurde im elektrischen Ofen unter Glühen der Elektroden zunächst sorgfältig entgast, und das zu untersuchende Salz von einem Hilfsansatz aus in mehreren Stufen in den vorgesehenen Ansatz des Rohres hineinsublimiert. Nach Abtrennung des Hilfsansatzes mit den Sublimationsrückständen wurde auch das Absorptionsrohr von der Pumpe abgeschmolzen. Die so behandelten Rohre zeigten in der Regel auch nach Versuchsreihen mit starker Belastung und Heizung keine Spuren von Fremdgasen.

Wie bereits Miescher[28]) an Al- und B-Salzen festgestellt hat, erfordern die Absorptionsversuche Entladungsströme der Grössenordnung 1 Amp und möglichst hohen Druck der gesättigten Salze. Die neue Methode gestattete, unabhängig von Druck und Stromstärke, auch die Dauer der Entladungsstösse weitgehend zu variieren. Die Phasenlage zwischen Entladung und Absorptionsaufnahme konnte während des Betriebes verändert und auf dem Spektrographenspalt direkt festgestellt und überwacht werden.

Die beim Betriebe der Entladung unvermeidliche Zersetzung des Salzes verursachte einerseits die Abscheidung eines Metallbeschlages auf den Wänden des Absorptionsrohres, der durch zusätzliche Heizung der Rohrenden von den Fenstern ferngehalten wurde, und anderseits eine Veränderung des Substanzdruckes. Durch geeignete Kühlung bzw. Heizung des Rohransatzes liess sich ein Gleichgewichtszustand, bei maximal etwa 10 mm Hg-Druck, meist über die volle Betriebsdauer einer Aufnahme aufrechterhalten (10 . . . 20 min); stärkeres Strömenlassen des gesättigten Dampfes mittels 2 Ansätzen hatte keine verstärkte Absorption zur Folge.

Zwecks Steigerung des zulässigen Höchstdruckes liess sich eine Erhöhung der Gleichspannung von 14 auf 19 kV wegen der Isolationsschwierigkeiten nur bei den ohne Ofen zu betreibenden Substanzen durchführen; durch konstanten Betrieb einer nur schwach leuchtenden Hilfs-Hochfrequenzentladung mittels Aussenelektroden war ferner noch eine zusätzliche Drucksteigerung möglich. Bei den zu heizenden Substanzen stand als wirksames Mittel zur Erreichung höherer Drucke nur der Betrieb der Entladung mit Hochfrequenzimpulsen zur Verfügung, wobei sich infolge des kleineren Elektrodenabstandes die Zündspannung beträchtlich erniedrigte (§ 5).

Gelegentliches Nichteinsetzen der Zündung bei hohem Druck hat keinen merklichen Einfluss auf die Beobachtbarkeit einer etwaigen Bandenabsorption. Dagegen können Rückzündungen, wie sie bei starken Spannungsschwankungen des Netzes vorkamen, ein Nachleuchten vortäuschen. In manchen Fällen zeigten aber auch Aufnahmen mit weniger als $1\,^0/_{00}$ Rückzündungen (Kontrolle mittels Kathodenstrahloszillograph) starkes Nachleuchten. Dass dieses reell sein muss, zeigen Aufnahmen, die gleichstarke Linien von eindeutig sehr verschiedener Lebensdauer enthalten (§ 9).

Ergebnisse.

§ 7. *BCl und AlBr.* Die im nahen UV gelegenen Bandensysteme der Borhalogenide BCl und BBr sind in Emission von verschiedener Seite untersucht und in beiden Fällen als $^1\Pi - {}^1\Sigma^+$-Übergänge gedeutet worden[17])[29])[37]), wobei der $^1\Sigma^+$-Term den Grundzustand des zweiatomigen Radikals darstellt. Eine direkte Bestätigung dieser letzteren Annahme durch Untersuchung in Absorption gelang Miescher[28]), der seine Abschaltversuche allerdings auf den Dampf von BBr_3 beschränkte.

Die im Verlaufe der vorliegenden Arbeit unternommenen Versuche ergaben nun für das Molekül BCl völlig analoge Resultate und dienten zugleich zur Prüfung der neuen Apparatur. Auf Fig. 6 sind der scharfe Emissionsabbruch und die unmittelbar daran anschliessende Absorption deutlich zu erkennen; um den ganzen zeitlichen Verlauf bis zum Verschwinden der Absorption auf eine einzige Aufnahme zu bringen, musste das Auflösungsvermögen stark reduziert werden, was durch Betrieb des Drehspiegels mit 75 T/min (statt normal 1500 T/min) geschah. Ausser dem BCl-System sind in Emission noch SiCl-Banden und Si-Linien vorhanden, die von der Reaktion des bei der Entladung freiwerdenden Cl mit den Ge-

fässwänden herrühren; die Aufnahme wurde ohne merkliches Strömen von BCl_3 gemacht. In Absorption lässt sich die 0,0-Bande des BCl-Systems bis etwa $2 \cdot 10^{-3}$ sec nach dem Abschalten verfolgen, die übrigen Banden der Gruppen $\Delta v = 0, +1$ mit geringerer Intensität etwas weniger lang. Erwartungsgemäss zeigen die Gruppen $\Delta v = -1, -2, \ldots$ nur sehr schwache, rasch verschwindende Absorption.

Bei voller Zeitauflösung ergab die Apparatur bereits $2 \cdot 10^{-5}$ sec nach dem Abschalten starke Absorption. Die Intensität war nach Entladungen der Dauer $3 \cdot 10^{-3}$ sec etwa 5mal höher als nach solchen der Dauer $0{,}2 \cdot 10^{-3}$ sec, was mit der beobachteten Lebensdauer der Absorption von etwa 10^{-3} sec in Einklang steht.

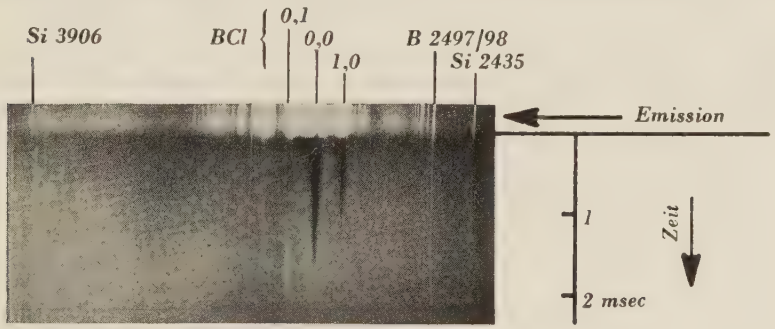

Fig. 6.
Emissionsabbruch und Absorptionsspektrum BCl.
Die vom Niveau $v'' = 0$ ausgehenden Banden erscheinen etwa 2 msec lang in Absorption, das Nachleuchten der BCl-Banden und der meisten Si-Linien dauert noch erheblich länger an.

Als sich später, anlässlich der Untersuchung des HgCl, der Betrieb des Absorptionsrohres mit Hochfrequenzimpulsen als wünschenswert erwies, wurden Probeversuche am Dampf von $AlBr_3$ unternommen. Wie bei den MIESCHER'schen Versuchen mit direkter Anregung über Innenelektroden trat auch hier das $^1\Pi - {}^1\Sigma$-Bandensystem des AlBr bei 2800 Å in Absorption wiederum bei hohem Druck und kräftiger Entladung am intensivsten auf, wobei der maximal erreichte Druck allerdings hier noch merklich höher als in der zitierten Arbeit liegen dürfte. Die während der einzelnen Entladungen im Absorptionsrohr vernichtete Hochfrequenzleistung ergab sich aus der Erwärmung des Ofens zu rund 2 kW. Die Impulsdauer hatte bei Variation zwischen 0,3 und 6 msec gleichartigen Einfluss auf die Absorptionsintensität wie bei BCl; bei Impulsen von der Länge 1 msec begann die Selbstumkehr der Emission be-

reits merklich zu werden, und bei 6 msec Dauer verschwand das Emissionsspektrum noch vor dem Abschalten überhaupt unter der intensiven Absorption.

Bei allen bisher beschriebenen Versuchen verursachten gelegentliche Fehlzündungen bzw. ein schwaches Nachleuchten (auf der BCl-Aufnahme Fig. 6 erkennbar) keine wesentliche Beeinträchtigung der Absorptionsbeobachtungen.

§ 8. *Quecksilberchlorid.* $HgCl_2$ zerfällt bei elektrischer, wie auch bei optischer Anregung in HgCl* + Cl; nach Wieland[47]) gehören zu diesem Vorgang 3 Absorptionskontinua im Schumann-Gebiet, die zu 3 mit *B*, *C*, *D* bezeichneten angeregten Zuständen des HgCl führen. Die angeregten HgCl-Radikale emittieren dementsprechend 3 Bandensysteme *B* (5700 . . . 3000 Å), *C* (2900 . . . 2700 Å), *D* (2650 . . . 2400 Å), welche sowohl in Fluoreszenz, als auch im Geissler-Rohr[46])[49])[5]) und teilweise in Chemilumineszenz[16]) beobachtet worden sind. Aus der Gleichheit der Wellenzahlenabstände zwischen den 3 Schumann-Absorptionsgebieten mit denjenigen zwischen den 3 entsprechenden Fluoreszenzbandensystemen *B*, *C*, *D* folgt, dass die letzteren zu einem gemeinsamen unteren Zustand des HgCl führen.

Das Bandensystem *D* wurde dank seiner gut ausgeprägten Bandenstruktur schon früh analysiert[46]). Cornell[5]) hat später die Untersuchung mit grösserer Dispersion durchgeführt und gibt als Daten des unteren Zustandes: $\omega_e'' = 293{,}4\ cm^{-1}$, $x_e''\,\omega_e'' = 1{,}82\ cm^{-1}$. Die obere Potentialkurve verläuft beinahe parallel der unteren, die entsprechende Atomtermdifferenz muss daher nahezu $= \nu_{0,0}$ sein. In der Tat ist dies der Fall für die Hg-Resonanzlinie; der obere Zustand dissoziiert somit in $Hg^*(^3P_1) + Cl$, der untere in unangeregte Atome. Dass es sich tatsächlich um einen Übergang zum Grundzustand handelt, wird bestätigt durch die gute Übereinstimmung der Energiedifferenz zwischen Schumann-Absorptionsgebiet und zugehörigem Fluoreszenzspektrum mit dem Ergebnis thermochemischer Rechnungen von Sponer[43]). Für den unteren Zustand des Systems *C* fand Cornell merklich andere Werte ω_e, $x_e\omega_e$, die Richtigkeit seiner Kantenformel wird jedoch von Wieland[49]) aus mehreren Gründen in Frage gestellt; Vergleiche mit verwandten Spektren liessen auch hier auf einen Übergang zum Grundzustand schliessen, wobei der obere Zustand in $Hg^*(^3P_0) + Cl$ dissoziieren dürfte.

Das langwellige System *B* zeigt eine äusserst komplizierte Struktur. Indessen gelang es kürzlich Wieland[49]), das Fluoreszenzspektrum durch Fremdgaszusatz und durch Verwendung ge-

trennter Cl-Isotopen soweit zu vereinfachen, dass eine eindeutige Analyse möglich wurde. Für den unteren Zustand ergaben sich die Werte

$$\omega_e''=292{,}6\ \mathrm{cm}^{-1},\ x_e''\,\omega_e''=1{,}60\ \mathrm{cm}^{-1},\ r_e''=2{,}5\ \text{Å},\ D''=1{,}04\ \mathrm{V},$$

welche befriedigend mit den weiter oben angegebenen Daten von Cornell übereinstimmen. Aus Analogie mit CdCl und ZnCl wird auch hier auf einen $^2\Sigma^+$-Grundterm geschlossen. Wegen der beträchtlichen Verschiebung der oberen Potentialkurve nach grösseren Kernabständen hin ($r_e' = 3{,}15$ Å) erreicht das Spektrum B in Emission seine grösste Intensität bei den längeren Wellen; aus dem gleichen Grunde wäre etwaige Absorption vorwiegend am kurzwelligen Ende, also bei etwa 3000 Å, zu erwarten.

In der vorliegenden Arbeit wurde nun versucht, die Spektren B, C, D in Absorption zu erhalten, um die Deutung als Übergänge zum Grundzustand des HgCl-Radikals bestätigen zu können. Die seinerzeit von Miescher[28]) mit der mechanischen Abschaltapparatur unternommenen Versuche hatten zwar keine Absorption gebracht, das negative Ergebnis konnte jedoch von einer Anreicherung von Hg-Dampf in der Entladungsstrecke herrühren. Die neue Untersuchung wurde daher — abgesehen von der wesentlich erhöhten Zeitauflösung — vor allem im Hinblick auf die vermehrten Variationsmöglichkeiten der Entladungsbedingungen durchgeführt. Zunächst ergab die normale Schaltung mit Gleichstromanregung über Innenelektroden eine starke Abhängigkeit des Emissionsspektrums von der Dauer der Impulse. Alle 3 Systeme zeigten während einiger 10^{-5} sec scharfe Bandenstruktur, welche sich bereits innerhalb der darauffolgenden 10^{-4} sec verwischte, und zwar um so stärker, je höher die Stromstärke gewählt war; nach 10^{-3} sec waren sie nur noch als scheinbare Kontinua zu erkennen. Gleichzeitig wurden die Hg-Linien intensiver, und bei kontinuierlichem Betrieb bestand das Spektrum praktisch überhaupt nur aus Hg-Linien. Die ganze Erscheinung dürfte auf die Anregung höherer Schwingungs- und Rotationsniveaus (bis zur schliesslichen Dissoziation) der oberen Zustände des HgCl durch die nur allmählich zu genügender Energie gelangenden Ionen zurückzuführen sein.

Zahlreiche Absorptionsversuche wurden daher mit Hochfrequenzanregung durchgeführt, wobei erwartungsgemäss die Emissionsbanden, unabhängig von der Impulsdauer, vollkommen scharf blieben, und die Intensität der Hg-Emissionslinien stark zugunsten der Bandensysteme zurücktrat. Nach dem Abschalten des intensiven Emissionsspektrums war jedoch in keinem Falle Bandenabsorption nachzuweisen, insbesondere weder in der Gegend um

3000 Å noch bei dem auch in Emission stets schwachen System *C*. Eine sehr schwache Absorption des Bandensystems *D* ist nicht vollkommen ausgeschlossen, da sie durch ein Nachleuchten von 10^{-4} sec Dauer verdeckt sein könnte. Ausserdem machte sich im Bereich des Systems *D* bei den mit der Hochfrequenzentladung erreichbaren höheren Drucken bereits eine kontinuierliche Absorption störend bemerkbar, die vom fernen UV bis etwa 2500 Å reichte und wohl dem $HgCl_2$ zuzuschreiben ist.

Das Verhalten der Emissionsspektren und der Hg-Resonanzlinie in Absorption lässt nun von vornherein auf eine kurze Lebensdauer des HgCl schliessen. Wäre das Radikal nämlich langlebig, so dürfte man nach einer Abschätzung von Miescher[28]) eine HgCl-Ausbeute von $\geqslant 1\,\%$ erwarten, wovon während Gleichstrom-Entladungen ein erheblicher Teil dissoziierte. Nach dem Abschalten müsste somit ein Hg-Partialdruck von der Grössenordnung 0,1 mm Hg vorhanden sein; tatsächlich erscheint aber die Absorptionslinie λ 2537 Å merkwürdigerweise nach Hochfrequenzanregung — die nach Obigem ja kaum dissoziierend wirkt — intensiver als nach Gleichstrom-Anregung. Überdies lässt sich die Grössenordnung des wirklich vorhandenen Hg-Partialdruckes nach den Angaben von Gucker und Munch[15]) zu etwa 10^{-3} mm schätzen. Es ergibt sich also, dass die Ausbeute (und als Ursache davon auch die Lebensdauer) der HgCl-Radikale um wenigstens 1 bis 2 Zehnerpotenzen tiefer liegt, als bei den in § 7 besprochenen Molekülen, in vollkommener Übereinstimmung mit dem beobachteten Fehlen der Bandenabsorption. Dissoziation in Hg + Cl kann kaum der Grund für diese Kurzlebigkeit sein, viel eher kommen die beiden Reaktionen

$$HgCl + Cl_2 = HgCl_2 + Cl + 20\ \text{kcal}^{48}) \qquad \text{(a)}$$
$$HgCl + HgCl = HgCl_2 + Hg + 53\ \text{kcal} \qquad \text{(b)}$$

in Frage, wobei das $HgCl_2$ die Reaktionswärme als Schwingungsenergie übernehmen kann. Die direkte Rekombination

$$HgCl + Cl = HgCl_2 + 77\ \text{kcal}$$

führt nur im Dreierstoss zu einem stabilen Molekül, kann also nicht zur Erklärung der extrem kurzen Lebensdauer des HgCl dienen. Wegen des geringen HgCl-Partialdruckes dürfte nach dem Abschalten der Vorgang (a) überwiegen. Während Hochfrequenzentladungen, in denen ja die HgCl-Konzentration aus den erwähnten Gründen grösser als in Gleichstromentladungen werden kann, spielt sicher auch (b) eine Rolle, woraus sich das überraschende Verhalten der Hg-Absorptionslinie 2537 Å zwanglos erklärt. Der Prozess (b) scheint überhaupt jede Anhäufung von HgCl-Radikalen zu einem

für Absorptionsversuche bei den hier verwendeten Schichtlängen genügenden Partialdruck zu verhindern.

Aus der mittleren Stosszahl und aus der Annahme, dass der Cl_2- bzw. HgCl-Partialdruck nur wenige % des Gesamtdruckes ausmacht, lässt sich die für das Verschwinden der HgCl-Moleküle notwendige Zeit nun auch nach unten abschätzen; zusammen mit obiger Betrachtung ergibt sich, dass die Lebensdauer des HgCl unter den gegebenen Bedingungen von der Grössenordnung 10^{-5} sec sein muss.

§ 9. *SnCl.* Das Emissionsspektrum einer Entladung durch $SnCl_4$-Dampf besteht aus 2 Bandensystemen, die von Jevons[23]) und Ferguson[10]) analysiert und dem SnCl zugeschrieben worden sind, und mehreren Kontinua[2]), deren eindeutige Erklärung zurzeit noch aussteht. Der den beiden Bandensystemen gemeinsame untere Zustand zeigt eine beträchtliche Dublettaufspaltung und wird daher als identisch mit dem theoretisch zu erwartenden $^2\Pi$-Grundzustand aufgefasst.

Versuche nach der Abschaltmethode ergaben nun keine nachweisbare Bandenabsorption, wobei sich die Untersuchung auf die Zeit zwischen 10^{-5} und 10^{-4} sec nach dem Abschalten beschränkte. Bei hohem Druck wurden 2 kurzlebige ($\sim 3 \cdot 10^{-5}$ sec) Absorptionskontinua mit Maxima bei 3600 und 2700 Å gefunden. Das langwelligere (3,1 . . . 3,6 V) kann man jedenfalls nicht dem SnCl-Grundzustand zuschreiben, da die Dissoziationsarbeit des SnCl nach Butkow[4]) bereits $D_1 - 3{,}25$ V beträgt. Für den Zerfall $SnCl_2 = SnCl + Cl - D_2$ kommt auch das kurzwelligere Kontinuum (4,4 . . . 4,8 V) nicht mehr in Frage*). Ausser einer Zuordnung zu angeregten Zuständen des SnCl bzw. $SnCl_2$, wofür aber keine Anhaltspunkte vorliegen, erscheint die folgende Deutung der beiden Kontinua möglich:

$$SnCl_3 + D_3 = Sn^{II}Cl_2 + Cl \qquad \text{(Max. bei 3600 Å bzw. 3,4 V)}$$
$$SnCl_3 + D_3' = Sn^{IV}Cl_2 + Cl \qquad \text{(Max. bei 2700 Å bzw. 4,6 V)}$$

so dass sich die Zeit von $3 \cdot 10^{-5}$ sec auf das Verschwinden der $SnCl_3$-Moleküle bezieht**). Dass die Energie hierzu ausreicht, geht aus einer Arbeit von Polanyi und Schay[34]) hervor. Nahegelegt

*) $D_2 = 4{,}3$ V nach Butkow; legt man als Bildungswärme des $SnCl_2$ den neueren Wert von 181 kcal zugrunde, so erhält man sogar 4,6 V.

**) Für eine — im Vergleich zu $3 \cdot 10^{-5}$ sec — beträchtlich längere Lebensdauer des SnCl spricht der Umstand, dass sowohl das SiCl-Radikal (welches ein dem SnCl analoges Termschema aufweist, vgl. § 10 und [24])), als auch das in dieser Gruppe nächstfolgende PbCl langlebig ist; letzteres lässt sich ja bereits thermisch stark anreichern[31]).

wird diese Deutung besonders durch die Übereinstimmung des Abstandes der beiden Maxima mit dem von Terenin und Tschubarov[44]) an SnI_2 gefundenen Energieunterschied zwischen dem 2- und dem 4-wertigen Sn.

Im Emissionsspektrum traten neben vielen langlebigen Sn-Linien ($\geqslant 10^{-4}$ sec) solche von ausgesprochen kurzer Lebensdauer ($\sim 10^{-5}$ sec) auf. Letztere sind nach der von Meggers[27]) durchgeführten Analyse fast durchwegs solche, die zum $5\,p\,^1S_0$-Zustand führen, insbesondere $\lambda\lambda$ 5632, 4525, 3656 Å u. a. Es sei jedoch betont, dass nur intensive Linien mit visuell deutlich erkennbarem Effekt zu solchen Vergleichen herangezogen wurden, so dass die an sich unverständliche Gemeinsamkeit der unteren Zustände vielleicht durch diese Auswahl erklärt werden kann. Zweifellos müssten umfassende photometrische Untersuchungen gleiche Abfallkonstanten für alle Linien ergeben, die zu einem gemeinsamen *oberen* Zustand gehören.

§ 10. *SiCl.* Die Untersuchungen von Jevons[22])[24]) über das Emissionsspektrum einer elektrischen Entladung im Dampf von $SiCl_4$ lieferten 3 Bandensysteme $B \to X$ ($\lambda_{0,0}$ 2942 Å), $C \to X$ ($\lambda_{0\,0}$ 2436 Å), $D \to X$ ($\lambda_{0,0}$ 2232 Å) mit gemeinsamem unterem Zustand (X), welcher wahrscheinlich den theoretisch zu erwartenden $^2\Pi$-Grundzustand des SiCl-Radikals darstellt (Dublettaufspaltung 208 cm^{-1}). Nach den erfolglosen Absorptionsversuchen von Miescher[28]) war anzunehmen, dass eine Absorption — vielleicht als Folge einer kurzen Lebensdauer — auf jeden Fall von geringer Intensität sein werde. Durch systematisches Variieren des Druckes, der Momentanstromstärke und der Impulsdauer bei Spannungen bis zu 19 kV gelang es, die sehr kritischen Entladungsbedingungen zu finden, bei denen tatsächlich eine schwache, jedoch gut reproduzierbare Bandenabsorption auftrat (1 . . . 5 mm Hg, 0,5 . . . 1 Amp, 10^{-3} sec). Gelegentliche Versuche mit einer angezapften Induktoriumsspule als Energiespeicher und Autotransformator, wobei ein Betrieb bei Drucken $\geqslant$ 20 mm Hg möglich war, ergaben keine merkliche Absorption, wahrscheinlich wegen zu kurzer Dauer der hohen Spannungsstösse.

Nur das Bandensystem $B \to X$ erschien in Absorption (Fig. 7), während $C \to X$, $D \to X$ schon in Emission kaum erkennbar waren. Die vom Niveau $v'' = 0$ ausgehenden Banden liessen sich über Zeiten von 10^{-3} sec hin verfolgen, ausgenommen die von Datta[7]) als (3,0)-Übergänge gedeuteten Kanten. Die von Jevons[24]) als unsicher bezeichnete Zuordnung der kurzwelligeren Banden dieses Systems darf nun wenigstens für die (2,0)-Übergänge als im Rahmen

der uns zur Verfügung stehenden geringen Dispersion bestätigt gelten. In der Gegend der fraglichen Banden treten überraschenderweise, ebenfalls in Absorption, kurzlebige Fluktuationen oder Bänder mit einem deutlichen Intensitätsmaximum bei 2797 Å auf, die nach $2 \cdot 10^{-4}$ sec praktisch vollkommen verschwunden sind. Diese können also offenbar nicht von dem viel langlebigeren SiCl-Grundzustand ausgehen.

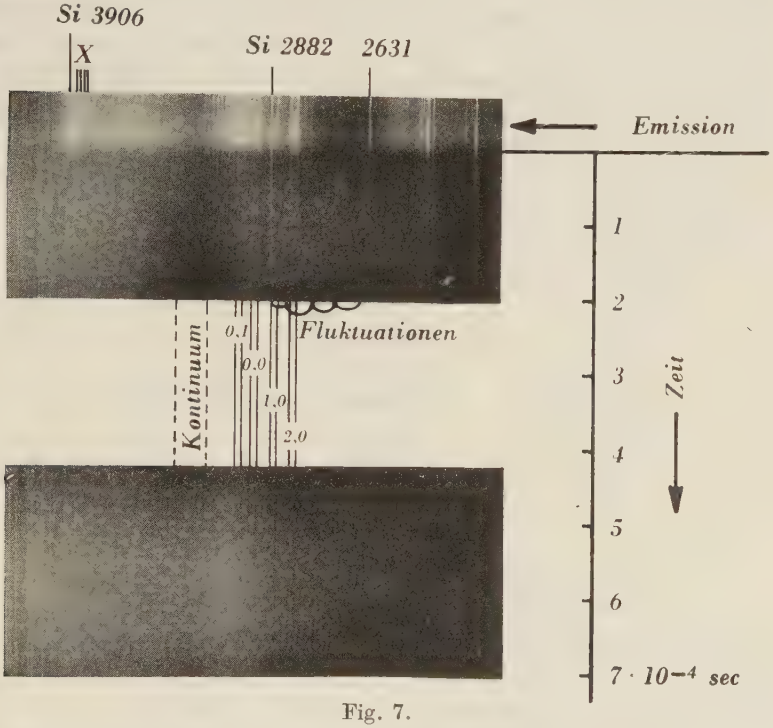

Fig. 7.

Emissionsabbruch und Absorptionsspektrum SiCl.

Die vom Niveau $v'' = 0$ ausgehenden Banden zeigen nach $7 \cdot 10^{-4}$ sec noch keine merkliche Abnahme, während die Fluktuationen im Gebiet 2700 · · · 2800 Å nach $2 \cdot 10^{-4}$ sec praktisch verschwunden sind. x = unbekannte Emissionsbanden (3745 · · · 3860 Å).

Eine kontinuierliche Absorption von 3100 . . . 3250 Å zeigte ungefähr dasselbe zeitliche Verhalten wie die beobachteten Absorptionsbanden. Die hierdurch nahegelegte Deutung des Kontinuums als Übergang vom SiCl-Grundzustand aus zu einem etwa 3,9 V über dem Potentialminimum des letzteren verlaufenden Abstossungszustand wäre allerdings mit der von Asundi, Karim und Samuel[2]) angenommenen Dissoziationsenergie des SiCl von $D'' =$ 4,0 V unvereinbar. Dieser Wert beruht aber auf der sicher nicht

erfüllten Voraussetzung, dass im $SiCl_2$ die sukzessive Abtrennung beider Cl-Atome dieselbe Energie erfordert; vielmehr wird man in Analogie zum SnCl, wo die Abweichung 0,7 V beträgt, auch hier ein merklich kleineres D'' erwarten. Zudem spricht für das Vorhandensein einer Abstossungskurve in nächster Nähe der Kurve B der Umstand, dass im Emissionsspektrum $B \rightarrow X$ alle Übergänge mit $v' > 2$ fehlen (vgl. Fig. 8). Möglicherweise hängt hiermit auch das eigentümliche Aussehen der 2,0- (und der zweifelhaften 3,0-) Banden zusammen. Die in Absorption beobachteten, kurzwelligeren Fluktuationen sind wohl als Übergänge von einem flachen Minimum der gleichen Abstossungskurve aus zu deuten, wie in der schematischen Fig. 8 gezeichnet.

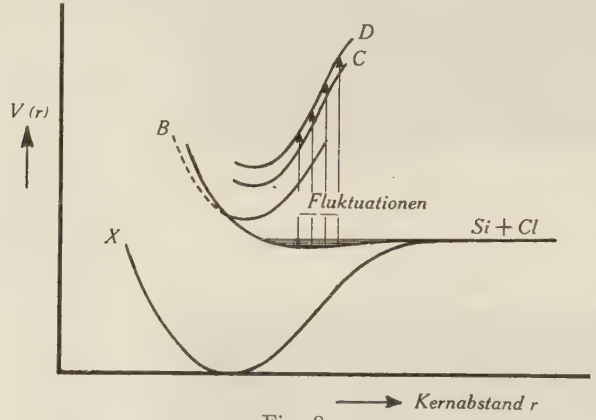

Fig. 8.
Qualitatives Potentialkurvenschema des SiCl.

Bei hohem Druck und hoher Stromstärke trat eine Bandengruppe in Emission auf mit diffusen Kanten bei

$$\lambda\lambda\ 3745, 3780, 3820, 3860\ (\pm 5)\ \text{Å},$$

welche mit keinem bekannten System[33]) identifiziert werden konnte. Endlich sei noch erwähnt, dass die einzige auffallend kurzlebige unter den intensiveren Si-Emissionslinien (λ 3906 Å) nach der Analyse von Fowler[12]) zum Übergang $4\,s^1P_1 \rightarrow 3\,p^1S_0$ gehört, und dass die entsprechende Linie des Sn-Spektrums (λ 4525 Å) ebenfalls ausgesprochen kurzlebig ist (vgl. § 9).

§ 11. *CCl.* Die von einer Entladung durch CCl_4-Dampf emittierten Banden wurden erstmals von Jevons[22]) kurz erwähnt und von Asundi und Karim[3]) näher untersucht. Wie später auch Horie[21]) festgestellt hat, begegnet hier die Schwingungsanalyse erheblichen Schwierigkeiten, so dass Absorptionsversuche nach der Abschaltmethode besonders wünschenswert erscheinen.

Bei unseren Versuchen am Dampf von CCl_4 wurde das Rohr an der Pumpe betrieben und mittels Hähnen und Kühlungen ein möglichst konstanter CCl_4-Strom bei etwa 10 mm Druck aufrechterhalten. Die Absorptionsversuche verliefen negativ. Die Variationsmöglichkeiten wurden zwar auf den Druck im Entladungsrohr beschränkt; immerhin konnte mit Sicherheit festgestellt werden, dass eine allfällige Bandenabsorption zwischen 10^{-4} und 10^{-5} sec nach dem Abschalten um Grössenordnungen schwächer als etwa im Falle des BCl sein müsste.

Im Emissionsspektrum erschienen deutlich 3 von Asundi und Karim nicht angegebene enge Kontinua in der Gegend um 2900 Å; diese sind übrigens auch auf dem von Asundi und Karim veröffentlichten Photogramm zu erkennen, dort allerdings von starken CO-Banden überlagert. Die Kontinua und das starke Maximum bei 3070 Å dürften zusammen mit weiteren schwächeren Kontinua eine Folge von Fluktuationen gemäss Fall I der Finkelnburg'schen Einteilung[11]) bilden:

λ[Å]	ν[cm^{-1}]	$\Delta\nu$[cm^{-1}]
3070	32600	1200
2960	33800	900
2880	34700	700
2820	35400	(700)
(*2770)	(36100)	(600)
2720	36700	

*) unsicher, da von der CCl-Bandengruppe $\Delta v = 0$ verdeckt.

Die Wellenzahldifferenzen deuten allerdings eine Grundschwingungsfrequenz des oberen Zustandes von nur 600 . . . 700 cm^{-1} an, während die beiden zum Bandensystem gehörigen Zustände des CCl nach Horie[21]) $\omega_e' = 972$ cm^{-1}, $\omega_e'' = 865$ cm^{-1} haben. Die neu beobachteten Emissionskontinua sind daher vielleicht eher dem CCl_2 als dem CCl zuzuschreiben.

Die vorliegende Arbeit entstand im physikalischen Institut der Universität Basel auf Anregung und unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. E. Miescher, dem ich für tatkräftige Unterstützung und stets fördernde Ratschläge meinen herzlichen Dank ausspreche. Den Herren Institutsvorstehern Prof. Dr. A. Hagenbach und Prof. Dr. P. Huber danke ich für die Überlassung vieler wertvoller Apparaturen und Herrn Prof. Dr. M. Fierz für mancherlei nützliche Hinweise.

Physikalische Anstalt der Universität Basel.

Literatur.

[1]) H. Abraham und E. Bloch, Ann. de Physique **12**, 237 (1919).
[2]) R. K. Asundi, M. Karim und R. Samuel, Proc. Ind. Acad. Sci. A **12**, 513 (1940).
[3]) R. K. Asundi und S. M. Karim, Proc. Ind. Acad. Sci. A **6**, 328 (1937).
[4]) K. Butkow, Phys. Zs. d. Sowjetunion **5**, 906 (1934).
[5]) S. D. Cornell, Phys. Rev. **54**, 341 (1938).
[6]) J. H. Coulliette, Phys. Rev. **32**, 636 (1928).
[7]) A. C. Datta, Zs. f. Phys. **78**, 486 (1932).
[8]) H. B. Dorgelo, Zs. f. Phys. **34**, 766 (1925); Physica 1925, 429.
[9]) R. I. Dwyer, Journ. Chem. Phys. **7**, 40 (1939).
[10]) W. F. C. Ferguson, Phys. Rev. **32**, 607 (1928).
[11]) W. Finkelnburg, Kontinuierliche Spektren (Springer, Berlin 1938).
[12]) A. Fowler, Proc. Roy. Soc. A **123**, 423 (1929).
[13]) A. A. Frost und O. Oldenberg, Journ. Chem. Phys. **4**, 642 und 782 (1936).
[14]) R. Gruebling, Ann. d. Phys. (5) **57**, 453 (1940).
[15]) F. T. Gucker und R. H. Munch, Journ. Amer. Chem. Soc. **59**, 1275 (1937).
[16]) F. Haber und W. Zisch, Zs. f. Phys. **9**, 302 (1922).
[17]) G. Herzberg und W. Hushley, Can. Journ. Res. **19**, 127 (1941).
[18]) L. J. Hayner, Phys. Rev. **26**, 364 (1925); Zs. f. Phys. **35**, 365 (1926).
[19]) R. Holm, Die technische Physik der elektrischen Kontakte (Springer, Berlin 1941), p. 248.
[20]) do. p. 233.
[21]) T. Horie, Proc. Phys.-math. Soc. Japan (3) **21**, 143 (1939).
[22]) W. Jevons, Proc. Roy. Soc. A **106**, 174 (1924).
[23]) W. Jevons, Proc. Roy. Soc. A **110**, 365 (1926).
[24]) W. Jevons, Proc. Phys. Soc. **48**, 563 (1936).
[25]) C. Kenty, Phys. Rev. **32**, 606 (1928).
[26]) M. N. Lewis und J. U. White, Phys. Rev. **55**, 894 (1939).
[27]) W. F. Meggers, Journ. of Res. Bur. of Stand. **24**, 153 (1940).
[28]) E. Miescher, Helv. Phys. Acta **9**, 693 (1936).
[29]) E. Miescher, Helv. Phys. Acta **8**, 279 (1935).
[30]) F. L. Mohler, Journ. of Res. Bur. of Stand. **19**, 447 (1937).
[31]) F. Morgan, Phys. Rev. **49**, 47 (1936).
[32]) O. Oldenberg, Journ. Chem. Phys. **3**, 266 (1935).
[33]) R. W. B. Pearse und A. G. Gaydon, „The identification of molecular spectra" (London, 1941).
[34]) M. Polanyi und G. Schay, Zs. f. Phys. **47**, 814 (1928).
[35]) M. L. Pool, Phys. Rev. **30**, 848 (1927).
[36]) H. J. Reich, Electronics **12**, Heft 8, 14 (1939).
[37]) E. Rosenthaler, Helv. Phys. Acta **13**, 355 (1940).
[38]) H. Rothe und W. Kleen, Bücherei der Hochfrequenztechnik, hg. von J. Zenneck, Band III, p.172.
[39]) do. p. 179.
[40]) do. Band IV, p. 91.
[41]) K. Schlesinger, E.N.T. **8**, 437 (1931).
[42]) F. Schroeter, Fernsehen (Springer, Berlin 1937), p. 42ff.
[43]) H. Sponer, Zs. f. phys. Chemie, B **11**, 425 (1931).
[44]) A. Terenin und R. Tshubarov, Acta Physicochimica URSS **7**, 1 (1937).
[45]) J. U. White, Journ. Chem. Phys. **8**, 79 (1940).
[46]) K. Wieland, Helv. Phys. Acta **2**, 46 (1929).
[47]) K. Wieland, Zs. f. Phys. **77**, 157 (1932).
[48]) K. Wieland, Helv. Phys. Acta **10**, 323 (1938).
[49]) K. Wieland, Helv. Phys. Acta **14**, 420 (1941).

Curriculum vitae.

Am 31. Januar 1918 wurde ich, Daniel Maeder, als Sohn des Daniel Maeder, Kaufmann, und der Claire geb. Socchi, in meiner Heimatstadt Basel geboren, wo meine Eltern heute noch leben.

Ich besuchte die Basler öffentlichen Schulen und bestand im Frühjahr 1936 am Realgymnasium die eidg. Maturitätsprüfung, Typus B. Im S.-S. 1936 begann ich mein Studium an der Universität Basel, in dessen Verlaufe ich die Teilexamina in den Fächern Chemie, Theoretische Physik und Mathematik ablegte. Mit mehrmaligem Unterbruch infolge Militärdienst beschäftigte ich mich seit Herbst 1940 mit der vorliegenden Dissertation, die unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. E. Miescher stand. Vom Februar 1941 bis März 1943 war ich Assistent an der physikalischen Anstalt der Universität.

Während meiner Studienzeit besuchte ich Vorlesungen und Praktika folgender Herren Proff. und Drs.: P. Buchner, F. Fichter, M. Fierz, R. Flatt (sen.), A. Hagenbach, W. Matthies, E. Miescher, A. Ostrowski, P. Ruggli, H. Rupe, O. Spiess, M. Wehrli, H. Zickendraht.